

# BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-186717

(43)公開日 平成5年(1993)7月27日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/23	P Q V	7211-4 J		
153/00	P G Y	7142-4 J		
175/04	P H R	8620-4 J		
	P M X	8620-4 J		
G 1 1 B 5/702		7215-5 D		

審査請求 未請求 請求項の数60(全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-4832

(22)出願日 平成4年(1992)1月14日

(71)出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72)発明者 木下 宏司

大阪府豊中市新千里北町3-15-9

(72)発明者 駒崎 茂

大阪府泉大津市条南町4-17-303

(72)発明者 大岡 正隆

大阪府堺市出島町2-7-46-410

(74)代理人 弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 磁性塗料およびその塗装物品

(57)【要約】

【構成】いずれかの末端位に、水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基およびクロルカルボニル基より選ばれる少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体と、いずれかの末端位に、かかる官能基と反応し得る官能基を有するポリウレタンとの反応によって得られる、ポリウレタンセグメントと、ビニル重合体セグメントとを併有するという特定のブロック共重合体と、磁性粉末とを含んで成る、磁性塗料、ならびに該磁性塗料を用いる得られる塗装物品。

【効果】磁性塗料も、塗装物品も、共に、とりわけ、良好なる磁気記録媒体分散性ならびに磁気記録媒体の表面平滑性、耐久性および耐摩耗性などが、大幅に、向上した、極めて実用性の高いものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項2】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項3】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項4】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項5】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパーオキシサイドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項6】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグ

メントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項7】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項8】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項9】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項10】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項11】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項12】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有する

(3)

4

3  
ポリメリックパーオキシドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項13】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項14】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項15】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項16】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項17】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項18】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基お

よびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須の成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

10 【請求項19】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパーオキシドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

20 【請求項20】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項21】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

30 【請求項22】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

40 【請求項23】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴

とする、磁性塗料。

【請求項24】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項25】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項26】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパーオキサイドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項27】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項28】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須成分として、含有することを特徴とする、磁性塗料。

【請求項29】 前記したブロック共重合体が、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、亜リン酸基、亜リン酸塩基、次亜リン酸基、次亜リン酸塩基の中から選ばれる少

なくとも1種の基を有するものである、請求項1〜28のいずれか一つに記載の磁性塗料。

【請求項30】 前記したスルホン酸塩基、カルボン酸塩基、リン酸塩基、亜リン酸塩基、次亜リン酸塩基がアルカリ金属塩、アミン塩、4級アンモニウム塩の中から選ばれる少なくとも1種の塩である、請求項29に記載の磁性塗料。

【請求項31】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項32】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項33】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項34】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項35】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有する

ポリメリックパーオキシドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項36】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項37】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項38】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項39】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項40】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁

性塗料塗装物品。

【請求項41】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項42】 一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパーオキシドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項43】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項44】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項45】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項46】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有する

ブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項47】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項48】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項49】 一分子中に少なくとも1個のパロキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパロキサイドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項50】 アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項51】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項52】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキ

シ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項53】 両末端あるいは片末端に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項54】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とその官能基と反応しうる官能基を両末端あるいは片末端に有するポリウレタンの反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項55】 一分子中に少なくとも1個のアゾ基およびイソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基、クロルカルボニル基より選択される少なくとも1個の官能基を有するアゾ化合物とジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応により得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項56】 一分子中に少なくとも1個のパロキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を有するポリメリックパロキサイドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートを、必須成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項57】 アニオン重合により得られるポリマー



アニオンに対し、ポリマーアニオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須の成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項58】 カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応し、結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることにより得られるポリウレタンセグメントおよびビニル重合体セグメントを併せ有するブロック共重合体と磁性粉末とポリウレタンとポリイソシアネートとを、必須の成分として、含有する塗料を塗布することを特徴とする、磁性塗料塗装物品。

【請求項59】 前記したブロック共重合体が、スルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシ基、カルボン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、亜リン酸基、亜リン酸塩基、次亜リン酸基、次亜リン酸塩基の中から選ばれる少なくとも1種の基を有するものである、請求項31～58のいずれか一つに記載の磁性塗料塗装物品。

【請求項60】 前記したスルホン酸塩基、カルボン酸塩基、リン酸塩基、亜リン酸塩基、次亜リン酸塩基がアルカリ金属塩、アミン塩、4級アンモニウム塩の中から選ばれる少なくとも1種の塩である、請求項59に記載の磁性塗料塗装物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規にして有用なる磁性塗料およびその塗装物品に関する。さらに詳細には、末端位官能基含有ビニル重合体と、その官能基に対して反応性を有する官能基を末端位に有するポリウレタンとの反応によって得られる特定のポリウレタンセグメントと、ビニル重合体セグメントとを併有するブロック共重合体と；磁性粉末とを；必須成分として含んで成る、磁性塗料およびその塗装物品に関する。

【0002】 このような斬新なる形の、本発明の磁性塗料は、とりわけ、磁気テープ、磁気カード、プリペイドカードならびに磁気ディスクなどの磁気記録媒体用として、画期的なる効果を発揮するものであり、このような磁気塗料が塗布された塗装物品は、記録材料として高性能を示すものである。

【0003】

【従来の技術】 近年、オーディオ・ビジュアルにおける8ミリビデオ、DATまたはS-VHSのようなハード面での技術の進歩、コンピューターにおけるハード面の著しい進歩あるいは記録媒体の高密度化などに伴って、オーディオテープ、家庭用VTRテープまたはコンピューター用の磁気テープ、あるいはフロッピーディスクに対する要求性能が高度化している。

【0004】 特に、記録再生時における高信頼性が求められており、就中、ビデオテープにおいては、高信頼性に加えて、記録再生時の高画質化が要求されている。具体的には、鮮明なる画像および音を再生するための高記録密度化はもとよりのこと、高温高湿などの過酷なる条件下での高速長時間の走行に耐えること、そして、磁性層より磁性粉の脱落が生じないことなどが要求されている。

【0005】 こうした磁性層の特性ないしは物性を維持するのが、専ら、結合剤の重要な機能であって、磁性粉の分散性に優れるものであること、高感度、高SN比ならびに高CN比などの上で、良好なる電磁特性が得られるものであること、加えて、耐摩耗性ならびに耐湿熱性などの耐久性にも優れるものであることが求められている。

【0006】 これまでにも、かかる諸物性を満足させるべく、種々の結合剤についての研究も為されており、磁性層に良好なる耐摩耗性を付与し、磁気記録媒体の耐久性を向上させる、主たる結合剤としては、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体（塩ビ酢ビ共重合体）と、ポリウレタン樹脂とをブレンドした形のものが用いられている。

【0007】 しかしながら、こうした塩ビ酢ビ共重合体とポリウレタン樹脂との相溶性の程度により、磁性粉末の分散性や、得られる磁気記録媒体の表面平滑性や、耐久性などが不良になる場合が多く、十分に満足されるようなものは、未だに得られては居ないというのが実状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、こうした現状の認識と、従来技術における種々の未解決課題の抜本的な解決と、当業界における切なる要望との上に立って、鋭意、検討を重ねた結果、特定のポリウレタンセグメントと、ビニル重合体セグメントとを併有するブロック共重合体を必須成分とする塗料が、とりわけ、磁性粉末の分散性、磁気記録媒体の表面平滑性、耐久性ならびに耐摩耗性などに優れた磁性塗料となることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

【0009】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は必須の成分として、末端位に、つまり、両末端あるいは片末端に官能基を有するビニル重合体と、かかる官能基と反応性を有する官能基を、末端位、つまり、両末端あるいは片末端に有するポリウレタンとの反応によって得られる特定のポリウレタンセグメントと、ビニル重合体セグメントとを併有するブロック共重合体と；磁性粉末とを含有することから成る、新規にして有用なる磁性塗料を提供しようとするものであり、加えて、該磁性塗料が塗装された物品を提供しようとするものである。

【0010】 ここにおいて、ポリウレタンセグメントお

よびビニル重合体セグメントを併有するブロック共重合体の合成方法としては、末端位に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびクロルカルボニル基からなる群より選択される、少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体に対して、かかる官能基と反応しうる官能基（反応性官能基）を末端位に有するポリウレタンとを反応させることによる合成；

【0011】末端位に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基およびクロルカルボニル基より選択される、少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体に対して、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させることによる合成法；

【0012】一分子中に少なくとも1個のアゾ基と、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびクロルカルボニル基より選択される、少なくとも1個の官能基を併有するアゾ化合物と、反応性官能基を末端位に有するポリウレタンとの反応によって得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することによる合成法；

【0013】一分子中に少なくとも1個のアゾ基と、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、アミノ基およびクロルカルボニル基より選択される、少なくとも1個の官能基とを併有するアゾ化合物と、ジオール化合物と、ジイソシアネート化合物との反応によって得られる高分子アゾ開始剤を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することによる合成法；

【0014】一分子中に少なくとも1個のパーオキシゲン基および少なくとも2個のウレタン結合を併有するポリメリックパーオキサイドを開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合することによる合成法；

【0015】アニオン重合により得られるポリマーアニオンに対し、ポリマーアニオンと反応して結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることによる合成法；あるいは、カチオン重合により得られるポリマーカチオンに対し、ポリマーカチオンと反応して結合を形成する基を有するポリウレタンを反応させることによる合成法などが、特に代表的な例である。

【0016】ここで、末端位に（両末端位あるいは片末端位に）水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびクロルカルボニル基より選択される、少なくとも1種の官能基を有するビニル重合体は、たとえば、アゾビスシアノプロパノール、アゾビスシアノペンタノール、アゾビスシアノペンタン酸、アゾビスシアノペンタン酸クロライドまたは2, 2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミド]などのアゾ基とその他の種々の官能基とを有するアゾ化合物；あるいは、アゾビ

スシアノペンタン酸などのアゾカルボン酸より誘導されるアゾカルボン酸アジド化合物を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合せしめるという方法、

【0017】2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ハイドロパーオキシ）ヘキサンなどのパーオキシゲン基とその他の種々の官能基とを有する有機過酸化物を開始剤として、少なくとも1種の重合性不飽和単量体を重合せしめるという方法；

10 【0018】まず、アニオン重合によってビニルポリマーアニオンを合成し、次いで、停止反応を利用して、末端位に官能基を導入せしめることにより合成するという方法；

【0019】まず、カチオン重合によってビニルポリマーカチオンを合成し、次いで、停止反応を利用して、末端位に官能基を導入せしめることにより合成するという方法；あるいは、前記した水酸基やカルボキシル基などの官能基を有するメルカプタンを連鎖移動剤として使用し、ビニルモノマーを重合するという方法などによつて、得られるが、

20 【0020】さらには、末端位の官能基に対して2官能性の化合物を反応せしめて、官能基の変換を行うということもまた、可能であつて、たとえば、水酸基末端ビニルポリマーに、ジイソシアネートを付加することによって、イソシアネート末端ビニルポリマーへの変換を行なうものであるとか、あるいは、カルボキシル基末端ビニルポリマーに、グリシドールを付加することによって、水酸基末端ビニルポリマーへの変換を行なうものであるとかが可能であり、種々の末端基含有ビニルポリマーが、これらの方法によって得ることが出来るが、かかる合成方法は、特に限定されるものではない。また、ここで言う高分子アゾ開始剤の合成法としては、たとえば、アゾビスシアノペンタン酸あるいはアゾビスシアノペンタン酸クロライドとポリウレタンジオールの反応で以て合成するという方法であるとか；アゾビスシアノペンタン酸より誘導されるアゾカルボン酸アジドを低温で分解することによって合成されるアゾジイソシアネートとポリウレタンジオールとの反応で以て合成するという方法であるとか；あるいは、2, 2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミド]の如き、アゾ基とアミノ基とを併有する各種のアゾ化合物と、ポリウレタンジイソシアネートとの反応で以て合成するという方法などが、特に代表的な例であるが、決して、これらのもののみに限定されるものではない。

40 【0021】さらに、2, 2'-アゾビス[N-(4-アミノフェニル)-2-メチルプロピオンアミド]の如き、アゾ基とアミノ基を有する各種の化合物と、ジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを、反応させることによって合成するということも可能であり、最終的に得られるものが、アゾ基を有するポリウレタンであれば



よい。

【0022】さらに、ここで言うポリメリックパーオキサイドは、たとえば、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ハイドロパーオキシ)ヘキサンの1モルに対し、2モルのアジピン酸ジクロライドを反応させることによって得られる、両末端クロルカルボニル基含有パーオキサイドに、ポリウレタンジオールを反応せしめるという方法；あるいは、2モルのポリウレタンジオールに1モルのアジピン酸ジクロライドを反応せしめたのち、過酸化ナトリウムを反応せしめることによって合成するという方法などが、特に代表的なものの例であるが、決して、これらのもののみに限定されるものではない。

【0023】さらにまた、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ハイドロパーオキシ)ヘキサンの如き、水酸基とパーオキシゲン基とを併有する各種の化合物や、過酸化水素と、ジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを、反応せしめることによって合成することも可能であり、最終的に得られるものが、パーオキシゲン基を有するポリウレタンであればよい。

【0024】また、アニオン重合により、アルカリ金属、アルキルアルカリ、グリニャール試薬またはアルコールなどを開始剤として、重合性不飽和単量体を重合せしめることによって得られるビニルポリマーアニオンに対して、ポリウレタンジエポキシドや、ポリウレタンジカルボン酸クロライドや、ポリウレタンジイソシアネートなどの、いわゆるアニオンと反応して結合を形成する基を含有するポリウレタンを反応させることにより合成が可能である。

【0025】また、カチオン重合を駆使して、プロトン酸、酸性ハロゲン化金属または有機金属化合物などをはじめ、さらには、安定なるカルボニウム塩などを開始剤として、重合性不飽和単量体を重合せしめることによって得られるビニルポリマーカチオンに対して、ポリウレタンジカルボン酸ナトリウムの如き、各種のカチオン停止基含有ポリウレタン類を反応せしめることによって、合成が可能である。

【0026】ここで、前記したアゾ開始剤、有機過酸化物または高分子アゾ開始剤とか、ポリメリックパーオキサイドなどを開始剤として重合される、あるいは、アニオン重合またはカチオン重合において使用される、前記した重合性不飽和単量体として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-*t*-ブチルスチレンもしくはビニルトルエンの如き、各種の芳香族ビニル系モノマー類；

【0027】メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレ

ート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジブロモプロピル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレートもしくはアルコキシアルキル(メタ)アクリレートの如き、各種の(メタ)アクリレート類；

【0028】マレイン酸、フマル酸もしくはイタコン酸の如き、各種の不飽和ジカルボン酸類と、1価アルコール類とのジエステル類；酢酸ビニル、安息香酸ビニルもしくは「ベオバ」(オランダ国シェル社製のビニルエステル類)の如き、各種のビニルエステル類；「ビスコート 8F、8FM、17FM、3Fもしくは3FM」

【大阪有機化学(株)製の含フッ素系アクリルモノマー類】、パーフルオロシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジパーフルオロシクロヘキシルフマレートまたはN-*i*-プロピルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチル(メタ)アクリレートの如き、各種の(パー)フルオロアルキル基含有-ビニルエステル類、-ビニルエーテル類、-(メタ)アクリレート類ないしは一不飽和ポリカルボン酸エステル類のような含フッ素重合性化合物類；

【0029】あるいは、(メタ)アクリロニトリルの如き、各種のシアノ基含有ビニル系モノマー類をはじめ、さらには、エチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニルもしくはフッ化ビニリデンの如き、(ハロゲン置換)オレフィン類のような官能基を持たない、各種のビニル系モノマー類；(メタ)アクリルアミド、ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-*t*-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジメチルアミノプロピルアクリルアミドもしくはアルコキシ化N-メチロール化(メタ)アクリルアミド類の如き、各種のアミド結合含有ビニル系モノマー類；

【0030】各種のジアルキル〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕ホスフェート類、各種の(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類、各種のジアルキル〔(メタ)アクリロイロキシアルキル〕ホスファイト類または各種の(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスファイト類などをはじめ、さらには、上記した(メタ)アクリロイロキシアルキルアシッドホスフェート類の、またはアシッドホスファイト類の-アルキレンオキシド付加物、あるいは、グリシジル(メタ)アクリレートやメチルグリシジル(メタ)アクリレートのような、いわゆるエポキシ基含有ビニル系モノマー類と、リン酸ないしは亜リン酸またはこれらの酸性エステル類とのエステル化合物とか；さらには、3-クロロ-2-アシッドホスホキシプロピル(メタ)アクリレートなどのような、各種のリン原子含有ビニル系モノマー類；

【0031】ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートもしくはジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート

の如き、各種のジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートまたはポリプロピレングリコール、あるいは、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、「ブラクセルFMもしくはFAモノマー」〔ダイセル化学（株）製のカプロラクトン付加モノマー類〕の如き、各種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸のヒドロキシアルキルエステル類、またはこれらと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物類；

【0032】（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸もしくはシトラコン酸の如き、各種の不飽和モノないしはジカルボン酸類をはじめ、これらのジカルボン酸類と、1価アルコール類とのモノエステル類のような、各種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸類、または前記した各種の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル類と、マレイン酸、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」〔日立化成工業（株）製品〕、テトラクロルフタル酸もしくはドデシニルコハク酸の如き、各種のポリカルボン酸の無水物類との付加物のような、種々の不飽和カルボン酸類と；「カージュラ E」〔シエル社製の、分岐状合成樹脂脂肪酸のグリシジルエステル類〕、やし油脂脂肪酸グリシジルエステルもしくはオクチル酸グリシジルエステルの如き、各種の1価のカルボン酸のモノグリシジルエステル類、またはブチルグリシジリエーテル、エチレンオキシドないしはプロピレンオキシドの如き、各種のモノエポキシ化合物類との付加物、あるいは、これらと $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物類；

【0033】ヒドロキシビニルエーテルの如き、各種の水酸基含有モノマー類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジ-2-ヒドロキシエチルフマレート、モノ-2-ヒドロキシエチルモノブチルフマレートもしくはポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートの如き、各種の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸ヒドロアルキルエステル類と、マイレン酸、こはく酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テ

ラヒドロフタル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、「ハイミック酸」、テトラクロルフタル酸もしくはドデシニルこはく酸の如き、各種のポリカルボン酸の無水物類との付加物のような種々のカルボキシル基含有モノマー類；

【0034】ビニルエトキシシラン、 $\alpha$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリメチルシロキシエチル（メタ）アクリレート、「KR-215もしくはX-22-5002」〔信越化学工業（株）製品〕の如き、各種のシリコン系モノマー類などである。

【0035】そのさい、アニオン重合およびカチオン重合において、アニオン停止基またはカチオン停止基を有するモノマー類は、これらのアニオン停止基またはHカチオン停止基をブロックするなどの処理を行ったのちに、使用されるのは勿論のことである。

【0036】たとえば、水酸基含有モノマー類やカルボキシル基含有モノマー類などは、トリメチルシリル基などでブロックしたのちに、重合に用いることが推奨される。ここで、磁気記録媒体の分散性を向上するために、前掲された如きカルボキシル基含有モノマー類またはそれらの塩類や、バラスチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホン酸エチル（メタ）アクリレートまたはそれらの塩類、あるいは、前掲された如きリン酸基含有モノマー類またはそれらの塩類のような、各種のスルホン酸基、スルホン酸塩基、カルボキシル基、カルボン酸塩基、リン酸基、リン酸塩基、亜リン酸基、亜リン酸塩基、次亜リン酸基および次亜リン酸塩基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の基を有するモノマー類の利用が、有効である。

【0037】さらに、ここで言う塩類とは、カリウムもしくはナトリウムの如き、各種のアルカリ金属などとの塩類をはじめ、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモリホリン、アンモニア、モノメチルアミンもしくはモノブチルアミンの如き、各種のモノアルキルアミン類や、ジメチルアミンもしくはジブチルアミンの如き、各種のジアルキルアミン類や、モルホリンの如き、各種の脂環族アミン類や、アニリンもしくはトルイジンの如き、各種の芳香族アミンなどとのアミン塩類、あるいは、テトラアルキルアンモニウムハライドやテトラアルキルアンモニウムハイドロキサイドなどを反応させることによって得られるような4級アンモニウム塩類などを指称するものである。

【0038】これらのスルホン酸塩基、カルボン酸塩基、リン酸塩基、亜リン酸塩基および次亜リン酸塩基よりなる群から選ばれる、少なくとも1種の塩基を有するブロック共重合体は、塩基含有化合物の利用による高分子アゾ開始剤の合成時に、ポリメリックパーオキシドの合成時に、塩基含有モノマーの利用による末端官能基含有ポリマーまたはブロック共重合体の合成時に、あるいは、高分子アゾ開始剤、ポリメリックパーオ

キサイドまたはブロック共重合体の合成過程あるいは合成後において、反応を通して塩基にするなどの種々の処理・操作によって得られるが、そうした手法は、特に限定されるものではない。

【0039】また、前記したジオール化合物とは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-3-ハイドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ハイドロキシプロピオネートもしくは1, 2-ヒドロキシステアリルアルコール、あるいは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリヘキサメチレングリコールもしくはポリエステルジオールなどを指称するものであり、

【0040】ゲル化させない程度での、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールもしくは水添ビスフェノールAの如き、各種のポリオール類の使用も可能であるし、さらには、ビスフェノールAまたはポリエステルポリオールなどの使用も可能である。

【0041】さらに、前述したポリエステルポリオールとして特に代表的なもののみを例示するに留めれば、前掲された如き各種のジ-ないしはポリオール化合物と、イソフタル酸、テレフタル酸、(無水)フタル酸、(無水)テトラヒドロフタル酸、(無水)ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、フマル酸、マレイン酸、こはく酸またはアゾピン酸の如き、各種のジ-ないしはポリカルボン酸(無水物)との脱水縮合によって得られる水酸基含有ポリエステル樹脂(油変性タイプをも含む。)および/またはε-カプロラクトンまたはバレロラクトンの如き各種のラクトン化合物の開環重合によって得られる水酸基含有ポリエステル樹脂などであり、いずれも、公知慣用の反応法によって得られるものなどである。

【0042】特に、磁気記録媒体の分散性を向上させるために、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸ナトリウム、ジメチロールプロピオン酸-テトラメチルアンモニウム塩の如き、各種のカルボキシル基含有ジオールないしはカルボン酸塩基含有ジオール類; 2-スルホン酸-1, 4-ブタンジオール、1-スルホン酸-1, 4-ブタンジオール、3-スルホン酸-2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2-スルホナトリウム-1, 4-ブタンジオール、1-スルホナトリウム-1, 4-ブタンジオール、3-スルホナトリウム-2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-

ジオール、2, 5-ジスルホカリウム-3, 4-ヘキサジオール、3-スルホカリウム-1, 5-ペンタジオールの如き、各種のスルホン酸基含有ジオールないしはスルホン酸塩基含有ジオール類; または2-リン酸-1, 4-ブタンジオール、2-リン酸ナトリウム-1, 4-ブタンジオールの如き、各種のリン酸基含有ジオールないしはリン酸塩基含有ジオールなどを使用することが出来る。

【0043】また、ジイソシアネート化合物として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサ-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサ-2, 6-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、1, 3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルシクロヘキサジイソシアネート、トリレンジイソシアネートもしくはキシレンジイソシアネートの如き、各種のジイソシアネート類であり、ゲル化させない程度での、これらの各ジイソシアネート類と、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールもしくはジペンタエリスリトールの如き、各種の多価アルコール類、またはイソシアネート基と反応しうる官能基を有する、たとえば、500~1, 500程度の数平均分子量を持った、極めて分子量の低いポリエステル化合物との付加物の如き、ポリイソシアネート化合物の使用もまた可能である。

【0044】ここで言う片末端位あるいは両末端位に水酸基、イソシアネート基、メルカプト基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基およびクロルカルボニル基よりなる群から選択される、少なくとも1種の官能基と反応しうる官能基を有するポリウレタンとは、前掲された如き、各種のジオール化合物と、前掲された如き、各種のジイソシアネート化合物との反応により得られるようなポリウレタンジオール;

【0045】ポリウレタンジイソシアネートまたはポリウレタンジオールの1モルに対して、2モルのジカルボン酸を反応させることにより得られるようなポリウレタンジカルボン酸; ポリウレタンジイソシアネートの1モルに対して、2モルのジアミンを反応させることにより得られるようなポリウレタンジアミン; あるいは、ポリウレタンジカルボン酸にチオニルクロライドを反応させることにより得られるようなポリウレタンジカルボン酸ジクロライドなどを指称するものである。

【0046】なお、これらのポリウレタンの合成時において、鎖伸長剤として、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ビスアミノプロピルアミンまたは4-アミノメチル-1, 8-ジアミノオクタンなどの如き、各種のポリアミン化合物を使用してもよいことは、勿論であ

る。

【0047】さらに、ここで、必要に応じて使用されるポリウレタンとは、前記された如き各種のジイソシアネート類またはポリイソシアネート類と、前掲された如き、各種の低分子ジオール化合物あるいはポリエステルジオール、ポリエステルポリオールまたはポリエーテルの如き、各種のオリゴジオールないしはオリゴポリオールまたはポリマージオールあるいはポリマーポリオールとの付加反応により得られるようなものであり、

【0048】たとえば、アジピン酸やフタル酸などと、ネオペンチルグリコールなどから合成される、分子量が600程度のオリゴポリエステル類と、トリレンジイソシアネートとの反応によって得られるものなどである。

【0049】ここで、使用量は特に限定されるものではないが、通常、ブロック共重合体成分の100部に対して、0~500部なる割合で以て使用される。物性のバランス面からすれば、特に好ましくは、20~100部の範囲で使用される。

【0050】また、必要に応じて使用されるポリイソシアネートとは、特に限定されるものではないが、ポリイソシアネートが適当であり、具体的には、「バーノック D-750」または「クリスボン NX」〔以上は、大日本インキ化学工業(株)製品〕、「デスモジュール L」〔住友バイエル(株)製品〕、「コロネート L」〔日本ポリウレタン(株)製品〕、「タケネート D-102」〔武田薬品(株)製品〕、「バーノック D-950」〔大日本インキ化学工業(株)製品〕、「デスモジュール R」または「デスモジュール RF」〔以上、住友バイエル(株)製品〕の如きポリイソシアネート樹脂、あるいは前記のジイソシアネート化合物などが用いられる。

【0051】前記ブロック共重合体とポリイソシアネートとの比率は、特に限定されるものではないが、好ましくは、前記ブロック共重合体の100重量部に対して、上掲された如きポリイソシアネートを0~200重量部なる割合で以て使用されるが、特に好ましくは、3~40重量部となる割合で以て加え、硬化させることによって、硬化後のウレタン樹脂の機械的強度、耐摩耗性、耐湿熱性、耐溶剤性ならびに基材との密着性などを向上せしめることが出来る。

【0052】本発明の磁性塗料は、かくして得られるブロック共重合体をはじめ、磁性粉末、ポリウレタンおよび塗布用溶剤を必須の成分として用いて得られるが、さらに必要に応じて、分散剤、潤滑剤、研磨剤または帯電防止剤などを混合せしめてもよいことは、勿論である。

【0053】ここにおいて、上記した磁性粉末として特に代表的なもののみを例示するに止めれば、γ-フェライト、コバルトγ-フェライト、バリウムフェライト、金属鉄およびその合金類(いわゆるメタル粉)など

であるし、上記塗布用溶剤として特に代表的なもののみを例示するに止めれば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンもしくはシクロヘキサノンの如き、各種のケトン類；

【0054】メタノール、エタノール、プロパノールもしくはブタノールの如き、各種のアルコール類；酢酸エチル、酢酸ブチルもしくはエチレングリコールモノアセテートの如きエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルもしくはジオキサンの如き、各種のエーテル類；ベンゼン、トルエンもしくはキシレンの如き、各種の芳香族炭化水素類；

【0055】メチレンクロライド、四塩化炭素もしくはクロロホルムの如き、各種のハロゲン化炭化水素類；またはジメチルホルムアミド、スルホランもしくはN-メチルピロリドンの如き、各種の非プロトン性極性溶剤などであるが、勿論、ブロック共重合体を合成する際に使用される溶剤であってもよい。

【0056】また、上記分散剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、エライジン酸、リノール酸もしくはリノレン酸の如き、炭素原子が12~18個なる脂肪酸；またはかかる脂肪酸のアルカリ金属またはアルカリ土類金属からなる金属石鹸；あるいはレシチンなどである。

【0057】さらに、上記潤滑剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、シリコンオイル、カーボンブラックまたはグラファイトなどである。さらにまた、上記研磨材としては、一般に使用されているようなものであればよく、具体的には、溶融アルミナ、炭化珪素酸化クロム、ダイヤモンド、人工ダイヤモンドまたはザクロ石などが特に代表的なものとして挙げられる。

【0058】そして、上記帯電防止剤として特に代表的なもののみを例示するにとどめれば、グラファイトもしくはカーボンブラックの如き導電性粉末；サポニンの如き天然界面活性剤；アルキレンオキシド系、グリセリン系ないしはグリシドール系の如きノニオン界面活性剤；高級アルキルアミン類、第4級アンモニウム塩類もしくはスルホニウム類の如きカチオン界面活性剤；カルボン酸、スルホン酸、リン酸、硫酸エステル基ないしはリン酸エステル基の如き酸性基を含むアニオン界面活性剤；またはアミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸もしくはリン酸エステル類の如き両性界面活性剤などである。

【0059】なお、上記ブロック共重合体に対しては、通常、用いられている塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、繊維素系樹脂、塩化ビニル重合体、ポリビニルブチラール系樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、塩化ビニルプロピオン酸ビニル系共重合体、エポキシ樹脂またはフェノキシ樹脂のような市販品を併用して使用することも可能

である。

【0060】また、本発明の被塗装物品としては、特に限定はないが、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート、各種のポリエステル類、ポリプロピレンの如き、各種のポリオレフィン類、セルローストリアセテート、セルロースジアセテートの如き、各種のセルロース誘導体、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスチレン、アクリル樹脂、Cu、Al、Znの如き、各種の金属、ガラス、磁器、陶器の如き、各種のセラミックとか、紙などであって、使用される形態として、特に限定はないが、テープ、シート、カード、ディスクまたはドラムの如き、各種の形態で以て使用される。

【0061】こうした被塗装物品に対する、塗布方法としては、特に限定されるものではないが、エアードクターコート、ブリードコート、エアナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコートまたはスプレーコートなどが挙げられる。

【0062】本発明において用いられる、以上のようにして得られるブロック共重合体は、とりわけ、顔料分散性、耐湿熱性、耐摩耗性、流動性ならびに永久伸びの如き、種々の諸物性に優れているものであるために、磁気記録媒体の結合剤以外の用途にも用いることが出来る。

【0063】たとえば、各種印刷インキ、磁性ゴム、各種塗料、導電性樹脂または接着剤などが、その最たるものとして挙げられる。

【0064】

【実施例】次に、本発明を参考例、実施例および比較例により、一層、具体的に説明するが、以下において、部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

【0065】参考例 1 (ポリウレタンジイソシアネートの合成例)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールの464部およびシクロヘキサノンの1000部、ジブチル錫ジオクテートの0.3部を仕込み、ヘキサメチレンジイソシアネートの536部を徐々に滴下しながら、80℃まで昇温し、同温度で10時間反応を続けた。得られた樹脂は、イソシアネート基量が、0.48mmol/g (固形分) で、不揮発分が50%で、かつ、数平均分子量が4,200なるポリウレタンジイソシアネートであった。

【0066】参考例 2 (ポリウレタンジカルボン酸ナトリウムの合成例)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、「PTMG 650」〔三洋化成(株)製のポリテトラメチレンジグリコール; 分子量=650〕の64

4部、ネオペンチルグリコールの26部、メチルエチルケトンの1,000部およびジブチル錫ジオクテートの0.3部を仕込み、イソホロンジイソシアネートの330部を徐々に滴下しながら、80℃まで昇温し、同温度で10時間反応を続けたのち、グリコール酸の34部およびシクロヘキサノンの34部を加えて、さらに5時間、反応を続けた。

【0067】得られた樹脂は、カルボキシル基量が、0.44mmol/g (固形分) で、かつ、数平均分子量が4,500なるポリウレタンジカルボン酸であった。次いで、前記ポリウレタンジカルボン酸溶液に、0.018部の水酸化ナトリウムを反応させて中和したのち、減圧蒸留により濃縮後、減圧乾燥することによって、ポリウレタンジカルボン酸ナトリウムを得た。

【0068】参考例 3 (ポリウレタンジオールの合成例)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、1,6-ヘキサジオールの341部、ジメチロールプロピオン酸の19部、ジブチル錫ジオクテートの0.3部およびメチルエチルケトンの1000部を仕込み、イソホロンジイソシアネートの640部を徐々に加えることにより、80℃まで昇温し、15時間反応を続けたのち、減圧蒸留によって、溶剤を除去濃縮せしめてから、さらに減圧乾燥することによって、水酸基量が、0.95mmol/g (固形分) で、かつ、数平均分子量が2,100なるR4ポリウレタンジオールを得た。

【0069】参考例 4 (ポリウレタンの調製例)

温度計、攪拌機およびエア・コンデンサーを備えた反応容器に、アジピン酸の1,218部および1,4-ブチレンジグリコールの720部を仕込んで、140℃で1時間反応せしめ、次いで、2時間を要して徐々に220℃まで昇温し、同温度で6時間反応せしめて、酸価が2で、かつ、水酸基価が59なるポリエステル樹脂を得た。

【0070】次いで、得られたポリエステル樹脂の921部、シクロヘキサノンの6,000部、ジメチルホルムアミドの400部およびトリレンジイソシアネートの79部を仕込み、80℃で10時間反応を続けた。得られたポリウレタン樹脂の数平均分子量は30,000であった。

【0071】参考例 5 (同上)

参考例4と同様の反応容器に、アジピン酸の522部、イソフタル酸の498部、テレフタル酸の664部、エチレンジグリコールの186部、ネオペンチルグリコールの416部および1,4-ブチレンジグリコールの360部を仕込んで、140℃で1時間反応せしめ、次いで、2時間を要して徐々に220℃まで昇温し、同温度で6時間反応せしめて、酸価が3で、かつ、水酸基価が45なるポリエステル樹脂を得た。

【0072】次いで、このポリエステル樹脂の939

部、メチルエチルケトンの600部、ジメチルホルムアミドの400部およびトリレンジイソシアネートの61部を仕込み、80℃で10時間反応を続けた。得られたポリウレタン樹脂の数平均分子量は31,500であった。

【0073】参考例 6 (ブロック共重合体の調製例)  
温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、トルエンの400部およびシクロヘキサノンの100部を仕込み、80℃に昇温して、ここにスチレンの250部、メタクリル酸メチルの295部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の5部および2,2'-アゾビス(2-シアノプロパノール)の25部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に10時間のあいだ保持して重合反応を続行させたのち、参考例1で得られたポリウレタンジイソシアネート溶液の1,000部を加えることにより、数平均分子量が21,000なるポリウレタン-アクリル樹脂ブロック共重合体の、不揮発分が50%で、かつ、25℃におけるガードナー粘度がU-Vなる溶液が得られた。

【0074】参考例 7 (同上)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、アゾビスシアノペンタン酸クロライドの76部およびクロロホルムの200部を仕込み、氷冷後、参考例3で得られたポリウレタンジオールの1,000部、クロロホルムの1,000部およびトリエチルアミンの50部を加えたのち、35℃に昇温し、10時間反応を続けた。

【0075】次いで、イオン交換水で洗浄することにより、トリエチルアミンの塩酸塩を除去後、減圧乾燥することにより、高分子アゾ開始剤を得た。さらに、温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、トルエンの400部、ジメチルホルムアミドの100部およびシクロヘキサノンの200部を仕込み、80℃に昇温して、ここにスチレンの190部、メタクリル酸メチルの250部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの50部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の10部、前記の高分子アゾ開始剤の500部およびシクロヘキサノンの300部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に20時間のあいだ保持して重合反応を続行させた処、数平均分子量が18,500なるポリウレタン-アクリル樹脂ブロック共重合体の、不揮発分が50%で、かつ、25℃におけるガードナー粘度がW-Xなる溶液が得られた。

【0076】参考例 8 (同上)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、2,5-ジメチルー2,5-ジヒドロパーオキシヘキサンの53部、ジブチル錫ジラウレート0.5部およびシクロヘキサノンの600部を仕込み、氷冷

下、ヘキサメチレンジイソシアネートの549部を加えた。その後、25℃に昇温し、3時間反応を続けた。その後、ジブロピレングリコールの398部およびシクロヘキサノンの400部を加えることにより、数平均分子量が18,000で、不揮発分が50%で、かつ、25℃におけるガードナー粘度がZなるポリメリックパーオキサイド溶液が得られた。

【0077】さらに、温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、トルエンの400部およびシクロヘキサノンの100部を仕込み、90℃に昇温して、ここにスチレンの200部、メタクリル酸メチルの100部、メタクリル酸n-ブチルの85部、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の15部および、前記のポリメリックパーオキサイド溶液の1,000部からなる混合液を、4時間に亘って滴下し、滴下終了後も、同温度に20時間のあいだ保持して重合反応を続行させた処、数平均分子量が25,000なるポリウレタン-アクリル樹脂ブロック共重合体の、不揮発分が50%で、かつ、25℃におけるガードナー粘度がZ1なる溶液が得られた。

【0078】参考例 9 (同上)

温度計、攪拌機および還流冷却器を備えた四ツロフラスコに、参考例1で得られたポリウレタンジイソシアネートの500部を仕込み、グリシドールの8.9部およびシクロヘキサノンの8.9部を加えたのち、80℃に昇温し、5時間反応を続けた。その後、ヘキサノに沈澱させることにより溶剤を除去したのち、樹脂を減圧乾燥させた。得られた樹脂は、エポキシ基量が0.48mmol/g(固形分)で、数平均分子量が4,300のポリウレタンジエポキシドであった。

【0079】次に、温度計、気密攪拌機および上部に3方コックを備え付けた三ツロフラスコを、0.5mmHg、100℃で乾燥したのち、精製窒素を満たして常圧に戻した。

【0080】その後、脱水精製したベンゼンの300部およびメタクリル酸メチルの100部を滴下ロートより、フラスコ内に仕込んでから、攪拌しながら、n-ブチルリチウムの1.5部を加え、2時間反応を続けたのち、滴下ロートより、前記のポリウレタンジエポキシドの50.5部および精製テトラヒドロフランの300部を加え、2時間攪拌を続けた。得られた溶液をメタノールに沈澱後、乾燥することにより、数平均分子量が15,000なるポリウレタン-アクリル樹脂ブロック共重合体を得た。

【0081】参考例 10 (同上)

温度計、気密攪拌機および上部に3方コックを備え付けた三ツロフラスコを、0.5mmHg、100℃で乾燥したのち、精製窒素を満たし常圧に戻してから、脱水精製した塩化メチレンの300部、エチレングリコールの0.59部およびスチレンの104部を滴下ロートよ



り、フラスコ内に仕込み、ドライアイスメタノール浴により、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した。その後、撹拌しながら、三ふっ化ほう素の1.3部を加え、2時間反応を続けたのち、滴下ロートより、参考例2で得られたポリウレタンジカルボン酸ナトリウムの172部と、精製塩化メチレンの200部とを加え、2時間撹拌を続けた。

【0082】次いで、得られた溶液をメタノールに沈澱し、さらにイオン交換水で洗浄したのち、乾燥せしめることにより、数平均分子量が16,000なるポリウレタン-ポリスチレンブロック共重合体を得た。

#### 【0083】実施例 1

参考例6で得られたブロック共重合体の100部、メチルエチルケトンの738部、Fe-Ni合金磁性粉の250部、カーボンブラックの8.6部および潤滑剤の3.5部の混合物を、ボールミル中で48時間練肉したのち、「バーノック D-750」〔大日本インキ化学工業(株)製の、低分子量ポリイソシアネート〕を14.3部添加し、さらに1時間のあいだ練肉して、厚さが10ミクロン( $\mu\text{m}$ )なるポリエチレンテレフタレート基体フィルム上に、乾燥後の厚みが8ミクロンとなるように塗布し、乾燥し、カレンダー処理せしめ、所望の幅に裁断せしめて、磁気記録テープを作製した。

【0084】次いで、得られた磁気テープについて、以下のような試験を行なって、諸性能の評価をした。

\*【0085】〔磁気テープの光沢試験〕カレンダー処理前の各磁気テープの磁性面を、デジタル変角光沢計を用いて、入射角を45度とし、反射角を45度として測定した。

【0086】〔磁気テープの耐湿熱耐久性試験〕得られた各磁気テープを、 $70^{\circ}\text{C}$ で、かつ、相対湿度が95%なる条件下に2週間保存し、さらに、常温に24時間のあいだ放置したのち、ビデオテープレコーダーで走行テストを行なって評価をした。

10 【0087】○……………繰り返し走行に問題のないもの

△……………僅かに、走行ムラのあるもの

×……………テープの粘着が激しくて、走行停止が認められるもの

【0088】〔磁気テープの耐摩耗性試験〕得られた磁気テープの磁性面を、テーバー式摩耗試験機を用いて、磁性層が脱落するまでの回数を測定した。

【0089】〔磁気テープの表面平滑性〕目視により判定した。

実施例 2～7ならびに比較例 1および2

20 第1表(1)および(2)に示した配合条件で、実施例1と同様の方法で、磁気テープを作製し、評価を行なった。

【0090】

【表1】

第 1 表 (1)		実施例 1	実施例 2	実施例 3
樹 脂	参考例4で得られた樹脂	100	100	30
	参考例6で得られた樹脂			
	参考例7で得られた樹脂			
	参考例8で得られた樹脂			70
メチルエチルケトン		738	500	500
シクロヘキサノン			238	248
「VAGH」 (註1)				10
Fe-Ni合金磁性粉		250	250	250
カーボンブラック		8.6	8.6	8.6
潤滑剤		3.5	3.5	3.5
「バーノック D-750」 (註2)		14.3	14.3	14.3
諸 性 能	光 沢 (45度)	118	120	115
	耐 湿 熱 耐 久 性	○	○	○
	表 面 平 滑 性	良 好	良 好	良 好
	耐 摩 耗 性	670	655	680
	角 型 比 (Br/Bm)	0.86	0.89	0.88

【0091】《第1表の脚注》

(註1) ユニオンカーバイド社製の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体

(註2) 大日本インキ化学工業(株)製のポリイソシアネート樹脂

50 【0092】

【表2】

第 1 表 (2)		実施例 4	実施例 5
樹 脂	参考例5で得られた樹脂	50	40
	参考例9で得られた樹脂		
	参考例10で得られた樹脂		30
メチルエチルケトン		550	400
シクロヘキサノン		238	368
Fe-Ni合金磁性粉		250	250
カーボンブラック		8.6	8.6
潤滑剤		3.5	3.5
「パーノック D-750」		14.3	14.3
諸 性 能	光 沢 (45度)	117	119
	耐 湿 熱 耐 久 性	○~△	○
	表 面 平 滑 性	良 好	良 好
	耐 摩 耗 性	620	700
	角 型 比 (Br/Bm)	0.86	0.87

【0093】

【表3】

第 1 表 (3)		実施例 6	実施例 7
樹 脂	参考例4で得られた樹脂	100	40
	参考例7で得られた樹脂		
	参考例8で得られた樹脂		60
メチルエチルケトン		500	738
シクロヘキサノン		238	
Fe-Ni合金磁性粉		250	250
カーボンブラック		8.6	8.6
潤滑剤		3.5	3.5
諸 性 能	光 沢 (45度)	109	107
	耐 湿 熱 耐 久 性	○~△	○~△
	表 面 平 滑 性	良 好	良 好
	耐 摩 耗 性	540	590
	角 型 比 (Br/Bm)	0.88	0.85

【0094】

【表4】

第 1 表 (4)		比較例 1	比較例 2
樹脂	参考例 4 で得られた樹脂 参考例 5 で得られた樹脂	40	40
	メチルエチルケトン	468	500
	シクロヘキサノン	300	268
	「VAGH」	30	30
	Fe-Ni 合金磁性粉	250	250
	カーボンブラック	8.6	8.6
	潤滑剤	3.5	3.5
	「パーノック D-750」	14.3	14.3
諸	光 沢 (45度)	99	78
性	耐 湿 熱 耐 久 性	△~×	×
性	表 面 平 滑 性	不 良	不 良
	耐 摩 耗 性	460	420
能	角 型 比 (Br/Bm)	0.72	0.70

## 【0095】

【発明の効果】第1表に示されるように、本発明は、かくして得られるブロック共重合体を用いることにより、良好なる磁気記録媒体分散性ならびに磁気記録媒体の表

面平滑性、耐久性および耐摩耗性などが、大幅に向上した、極めて実用性の高い磁性塗料を与えるものであり、加えて、当該磁性塗料の塗装物品を与えるものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

// C 0 8 G 81/02

識別記号

N L V

庁内整理番号

7142-4 J

F I

技術表示箇所

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**